

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/008126 A1

(51) 国際特許分類: G01N 22/00
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008822
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 11 日 (11.07.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-203595 2002 年 7 月 12 日 (12.07.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市
本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).

[JP/JP]; 〒820-0053 福岡県 飯塚市 伊岐須 1 番九工大宿
舎 4-5 0 2 Fukuoka (JP). 宮里 達郎 (MIYASATO, Tat-
suro) [JP/JP]; 〒806-0000 福岡県 北九州市 八幡西区さ
つき台 1-1 9-1 1 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 筒井 知 (TSUTSUI, Satoru); 〒812-0011 福岡
県 福岡市 博多区博多駅前 3-3 0-1 5 ライオンズ
マンション博多 9 0 6 号 Fukuoka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

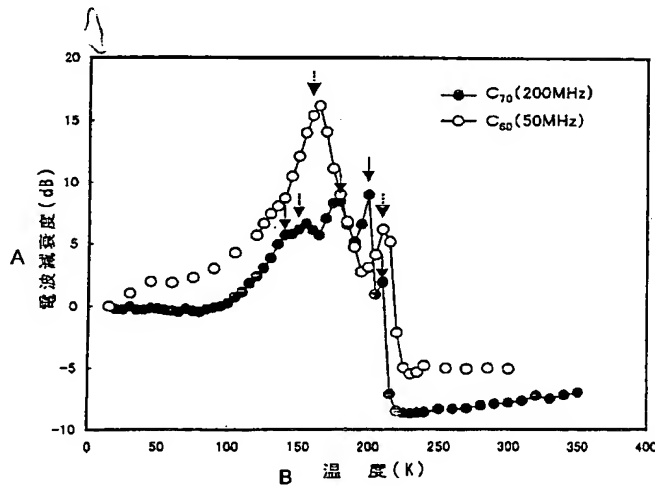
添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 孫 勇 (SUN, Yong)

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR MEASURING ROTATIONAL SPEED OF MOLECULE OF FULLERENES

(54) 発明の名称: フラーレン類の分子回転速度測定方法



A...RADIO WAVE ATTENUATION (dB)
B...TEMPERATURE (K)

(57) Abstract: A method for measuring the rotational speed (number of revolutions or rotational period) of fullerene or a derivative thereof through a relatively convenient and inexpensive means in order to evaluate fullerenes. A thin film of fullerene or a derivative thereof is made to absorb a radio wave and variation in the field strength of a radio wave is measured for temperature variation. When the field strength varied abruptly from an absorption zone to a nonabsorption zone at some temperature, the rotational speed of fullerene or a derivative thereof at that temperature is determined from the frequency of radio wave at that moment. A radio wave leaked from the surface of a surface acoustic wave device is preferably employed.

[続葉有]

WO 2004/008126 A1



(57) 要約: フラーレン類の評価を行なうために、比較的簡便で低廉な手段により、フルーレンやフルーレン誘導体の分子回転速度(回転数または回転周期)を測定することのできる方法が開示されている。フルーレンまたはフルーレン誘導体の薄膜に電波を吸収させて温度変化に対する電波の強度変化を測定し、或る温度において電波強度が吸収域から非吸収域に急激に変化したときに、そのときの電波の周波数から当該温度におけるフルーレンまたはフルーレン誘導体の回転速度を求める。電波として弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を用いることが好ましい。

明 細 書

フラーレン類の分子回転速度測定方法技術分野

- 5 本発明は、フラーレン類の評価を行なうためにその分子の回転速度（回転数、回転周期）を測定する方法に関する。

背景技術

- 10 ナノテクノロジーは、21世紀の技術革命を秘める未来技術として期待されており、このナノテクノロジーを担うナノ材料として中心的存在の一つがフラーレンである。

- 15 フラーレンは、 C_{60} （バックミンスターフラーレン）をはじめとする球殻状炭素分子であり、1985年にクロトーとスモーリーにより発見されて以来、新たな研究対象として多くの研究者を引き付けるとともに、その特異な構造に基づく新規な機能性材料の創製が期待され、さまざまな用途開発も試みられている。

- 20 例えば、超伝導の分野においては、 C_{60} 結晶の超伝導転移温度が18Kであるのに対して、その化合物の $C_{60}HBr_3$ の超伝導転移温度は一気に117Kに達していることが見出されている。この温度は液体窒素温度を遥かに超えており、超伝導発生メカニズムの解明や高温超伝導材料の実用化に大きな一歩を踏み出した。また、新エネルギー分野では、フラーレン類は水素を吸蔵する効果があり、燃料電池などの水素貯蔵材料として期待されている。医学や生命科学分野においては、
- 25 バッキボールと呼ばれるフラーレン分子は、不活性で毒性がなく、非常に小さいので細胞やタンパク質やウイルスなどと相互作用を起こしやすく、しかもさまざまに修飾できるという特性を有するので、新しい薬品の原料や有効成分のキャリアー（運搬屋）として利用でき、現在、これを利用したエイズウイルスを抑える薬や筋萎縮性側索硬化症薬や骨粗鬆症薬などの開発が進んでいる。さらに、電子

材料や複合材料などの分野でも広く応用が検討されている。また、如上の応用のほか、環境分野では、排気ガス中にフラーレン類が含有されることが指摘され、環境や人体に与える影響を知るためにも、これらのナノ分子の役割の解明が必要である。

- 5 これまでに知られた分子とは異なり、 C_{60} に代表されるフラーレンやその誘導体に特に見られる物性上の特徴は、球状またはそれに近い形状から成る分子が全体として回転運動していることであり、そして、この分子の運動状態は、その発揮する機能に大きな影響を与えることが既に証明されている (R.D.Johnson 他、**" C_{60} Rotation in the Solid State—Dynamics of a Faceted Spherical Top"**
10 **Science, 255, (6), 1235-1238 (1992)**)。例えば、フラーレンやその誘導体の分子間の相互作用が強くなれば、その分子回転速度 (回転数) は小さくなる。

- したがって、上述したような各種分野における応用開発等において、フラーレンやフラーレン誘導体の分子回転速度を知ることが、それらのフラーレン類を評価するのに重要な情報の一つとなる。現在、フラーレン分子の回転速度を評価する
15 方法として核磁気共鳴装置 (NMR) を使う測定法が報告されている (R. Tycko 他、**"Molecular Dynamics and the Phase Transition in Solid C_{60} "** **Phys. Rev. Letters, 67, (14), 1886-1889 (1991)** : R. Tycko 他、**"Molecular Orientational Dynamics in Solid C_{70} : Investigation by One- and Two-dimensional Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance"** **J. Chem. Phys., 99, (19),**
20 **7554-7564 (1993)**)。この装置は高価な上、測定は破壊的で、“その場”での測定は不可能であり、また、測定は真空中で行うので生命科学分野などにおけるフラーレン類の評価に適していない。

本発明の目的は、比較的簡便で低廉な手段により、フラーレンやフラーレン誘導体の分子回転速度を測定することのできる新しい方法を提供することにある。

本発明者は、フラーレン類に電波を吸収させると、そのフラーレン類の分子回転速度（回転数）と電波の周波数とが同期する温度で電波吸収が殆どなくなり電波吸収の大きな変化として観測されることを見出し、この現象を利用することによってフラーレン類の分子回転速度（回転数または回転周期）の測定を可能にしたものである。

かくして、本発明に従えば、フラーレンまたはフラーレン誘導体の薄膜に電波を吸収させて温度変化に対する電波の強度変化を測定し、或る温度において電波強度が吸収域から非吸収域に急激に変化したときに、そのときの電波の周波数から当該温度におけるフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度を求めることを特徴とするフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度の測定方法が提供される。本発明に従うフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度の測定法においては、電波として、弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を用いることが特に好ましい。

15 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による測定を模式的に示す図である。

第2図は、本発明により測定されたC₆₀およびC₇₀の電波吸収特性の1例を示す。

第3図は、比較のために測定されたグラファイト結晶および炭素ナノチューブ膜の電波吸収特性を示す。

第4図は、本発明による測定により求められたC₆₀およびC₇₀の分子回転周期を核磁気共鳴を用いる測定結果と比較して示す。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明が対象とするフラーレンとは、よく知られているように、C₆₀に代表される球殻上の炭素同素体の総称であり、C₆₀以外にC₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、

C₉₀、C₉₆などが知られている。また、本発明が対象とするフラーレン誘導体とは、上記のごときフラーレンを化学修飾して得られる誘導体であり、例えば、一般式C_nM_xで表わすこともできる。ここで、nは上記から明らかなように、60、70、76、78、82、84、90、96などの整数であり、Mは化学修飾に因る任意の原子、官能基、または分子であり、Xは正の整数となる。本明細書においては、これらのフラーレンおよびフラーレン誘導体をまとめてフラーレン類と称していることもある。

以上のようなフラーレンおよびフラーレン誘導体は、極低温度から分子が回転しており、その回転速度（回転数）は、温度が上昇するにしたがって大きくなる。

10 本発明者は、このようなフラーレン類の薄膜に特定周波数の電波を通すと、低温においては電波が吸収されるが、或る温度を超えると急激に電波吸収が観察されなくなることを見出した。

これは、フラーレン類はグラファイトと同様に導電性であり、低温では電波とフラーレン類の分子の間に電氣的結合が形成されて電波の吸収として観察され、一方、高温においては、フラーレン類の分子の回転数は電波の周波数よりも大きくなるため電波吸収が観測されないためと考えられる。すなわち、電波の吸収域から非吸収域に急激に変化する温度においては、フラーレン類の分子の回転数と電波の周波数が同期しており、本発明は、この事実に基づき、使用している電波の周波数から当該温度におけるフラーレン類の分子回転運動の回転速度（回転数

20 または回転周期）を求めるものである。

電波を吸収（通過）させる手段としては、例えば、フラーレン類の薄膜に電極を接触させて高周波をかけるという方法も可能であるが、この方法では電極効果に因り電波吸収の測定精度がよくない。別の方法として、電波の暗室を用い、その反射波を解析することもできるが、大きな部屋で強力な電波を発生させることが必要であり、装置や設備が大がかりになる上、現実には、各種のノイズ電波の影響を受けるので正確な測定が困難となる。

25

したがって、本発明の特に好ましい態様に従えば、フラーレン類に吸収させる電波として、弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を利用する。弾性表面波デバイスとは、よく知られているように、水晶や LiNbO_3 のような圧電結晶の表面に2組のくし形電極を付けて、一方に電圧を加えると、圧電結晶の表面に

5 弾性表面波（SAW）が発生し、この波を受けた他方の電極に起電力が誘導されるようにした装置であり、電極の形状を適当に設計することにより、電波（表面弾性波）の周波数などを容易に変えることができる。

本発明においては、このような弾性表面波デバイスを用い、その圧電結晶の表面と平行にフラーレン類などのサンプル材料を配置するだけでよい。すなわち、

10 電極間を圧電結晶の表面上を伝搬するSAWの一部がサンプル材料によって吸収され、その電波強度の出力／入力の比から電波の減衰量を知ることができる。サンプル材料は、電極と非接触であり、正確に電波強度の変化を測定することができ、さらに、測定に用いる装置も簡単に作製または入手できるものである。

以下に、本発明の特徴をさらに具体的に説明するために実施例を示すが、本発

15 明はこの実施例によって制限されるものではない。

実施例

弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を利用し、 C_{60} フラーレン、 C_{70} フラーレン、炭素ナノチューブ、およびグラファイト結晶について測定を実施した。

20 第1図に測定原理の概念図を示す。厚さ0.5mmの LiNbO_3 圧電結晶(10mm×30mm)のinput電極から所定周波数のパルス電波（幅800ns）を入力した。このパルス電波は一つの固まりとして結晶の表面を伝搬されてoutput電極から回収される。周波数は、50、150、200、250、350、450MHzとした。

結晶表面と平行にサンプル材料をセットすれば、サンプル材料の吸収により電

25 波は減衰される。電波の減衰量は、電波強度の出力／入力の比から得られる。測定は、15K～350Kの温度範囲で行なった。

C₆₀ と C₇₀ はシリコン基板の上に蒸着し、薄膜の厚さは約 0.5 μ m とした。炭素ナノチューブは炭化珪素結晶面に成長し、厚さは約 1 μ m とした。グラファイトは高配向性炭素結晶 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) を用いた。サンプル材料のサイズは約 10mm×15mm×1mm とした。

- 5 第 2 図に C₆₀ と C₇₀ 薄膜について測定された電波吸収特性を示す。C₆₀ と C₇₀ 薄膜の吸収特性は同じ傾向を示しており、240K 前後に電波の吸収が急激に変化する段差が見える。この段差を形成する左右のバックグラウンドの差は、電波吸収に因るフラーレン分子内のジュールロスによるものである。段差の左側の低温においては、フラーレン分子の回転数 (回転速度) は電波の周波数より小さいため、
- 10 電波とフラーレン分子の間に電氣的結合ができ、吸収として観測される (第 2 図中、電波減衰度は正の領域にある)。一方、段差の右側の高温においては、フラーレン分子の回転数は電波の周波数より大きくなるため、吸収は観測されない (第 2 図中、電波減衰度は負の領域にある)。電波強度が吸収域から非吸収域に急激に変化する段差付近の温度においては、フラーレン分子の回転と電波の周波数とが
- 15 同期し、この温度でのフラーレン分子の回転周期 (回転数 : 回転速度) は、電波の周波数から求められる。すなわち、第 2 図に示す場合においては、240K 付近において、C₆₀ の回転数は 50MHz であり、C₇₀ の回転数は 200MHz となる。

- なお、段差の低温側に見られるピークは、C₆₀ 或いは C₇₀ 分子に化学的に結合した酸素原子とフラーレン分子間に形成された双極子の緩和吸収によるものである
- 20 と考えられる。それぞれのフラーレン分子を形成する結合の種類の数に応じて吸収ピークの数が変わり、C₆₀ は二つ、C₇₀ は五つ観測されている。このようにフラーレン分子が酸素原子との間で形成された双極子に緩和吸収が起こることは、従来からも知られており、本発明はこのようなピークを測定することを直接の目的とするものではない。

- 25 第 3 図は、グラファイト結晶と炭素ナノチューブ膜について同様に測定された電波吸収特性を示すものである。グラファイト結晶や炭素ナノチューブ膜は、炭

素原子の結合状態は C_{60} や C_{70} の場合と似ているが、分子回転機構を持たないため、電波の吸収特性には C_{60} や C_{70} のように段差が見られない。温度の増加に従い緩やかな増加を示しているが、これはグラファイト結晶或いは炭素ナノチューブ膜の伝導率の温度依存によるものである。このように、本発明の方法は、フラーレン類に特有の分子回転運動を検知し、その回転速度（回転数、回転周期）を知るのに有用である。

第4図は、本発明に従う C_{60} と C_{70} の回転速度（回転周期）の測定結果を核磁気共鳴（NMR）を用いる測定結果と比較して示すものである。本発明の方法で得られた結果は、従来より提唱されている核磁気共鳴による測定結果とよく一致することがわかる。

産業上の利用可能性

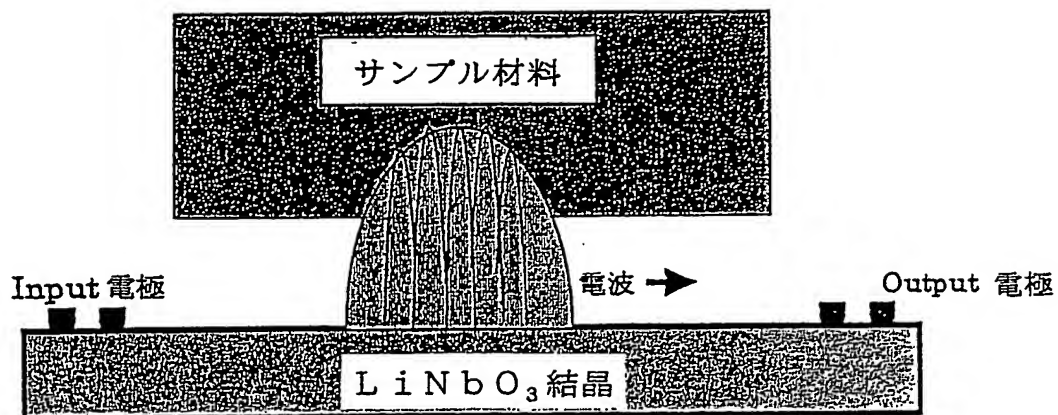
以上の説明から明らかなように本発明に従えば、機能性材料として応用が期待されているフラーレン類の評価を行なうのに、電波を利用することによってフラーレン類の分子回転運動を検知し、その回転速度（回転数、回転周期）を知ることができる。電波を利用するので、測定は非破壊であり、空気中での測定も可能となり、無機物はもちろんのこと生命体などの分野にフラーレン類を応用する場合においても“その場”での測定が可能である。さらに、本発明の方法を実施するのに特に好ましい装置である弾性表面波デバイスは廉価でコンパクトで持ち運ぶこともできる。しかも高価で複雑な核磁気共鳴測定法による測定精度と同程度のものが得られる。

請求の範囲

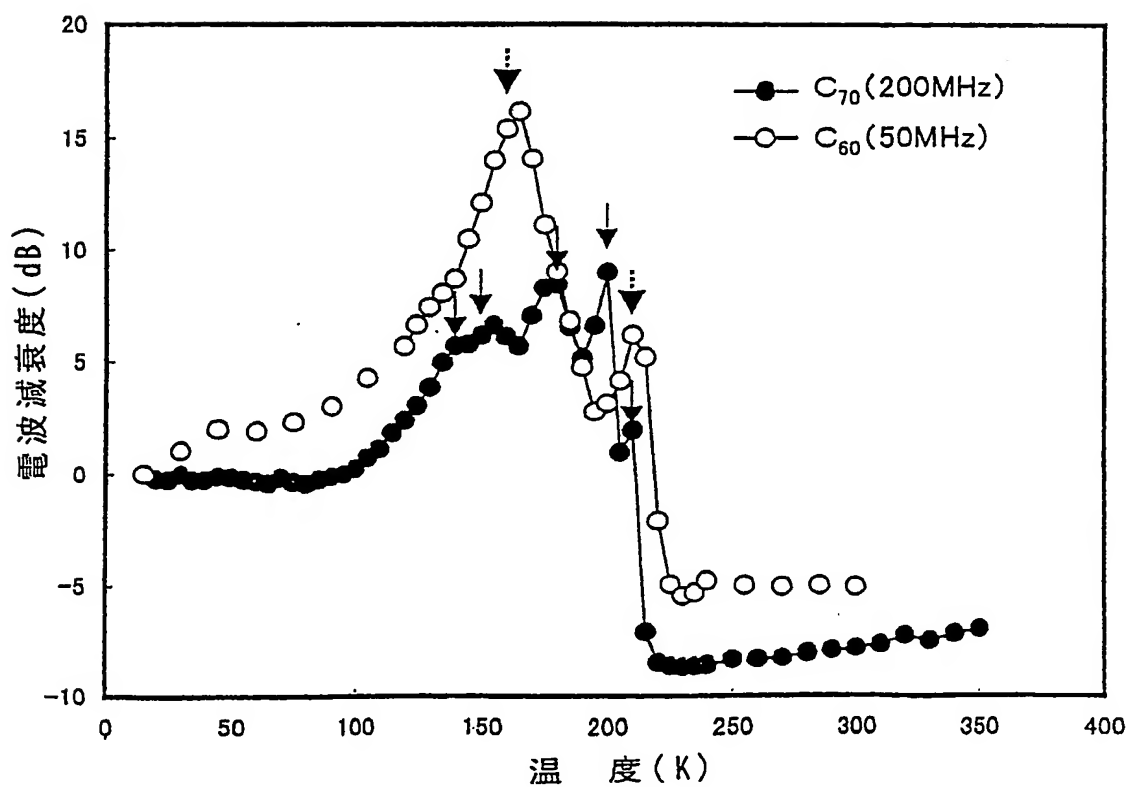
1. フラーレンまたはフラーレン誘導体の薄膜に電波を吸収させて温度変化に対する電波の強度変化を測定し、或る温度において電波強度が吸収域から非吸収域に急激に変化したときに、そのときの電波の周波数から当該温度におけるフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度を求めることを特徴とするフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度の測定方法。
- 5 2. 弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を用いることを特徴とする請求項1に記載のフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度の測定方法。

1/2

第 1 図

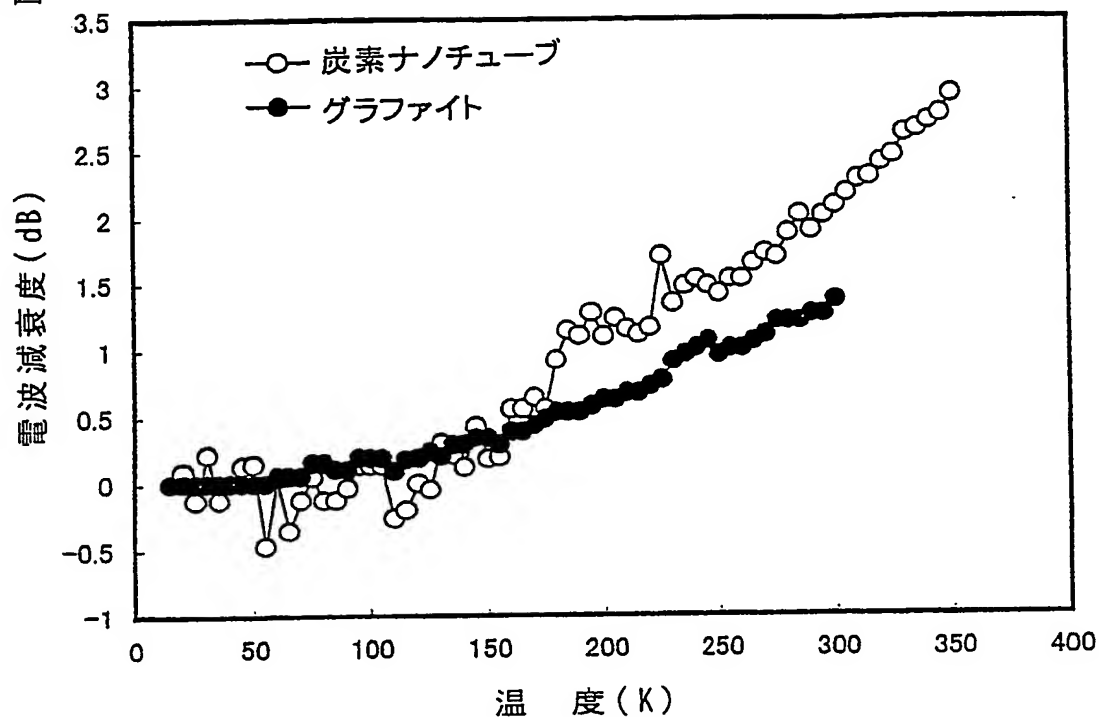


第 2 図

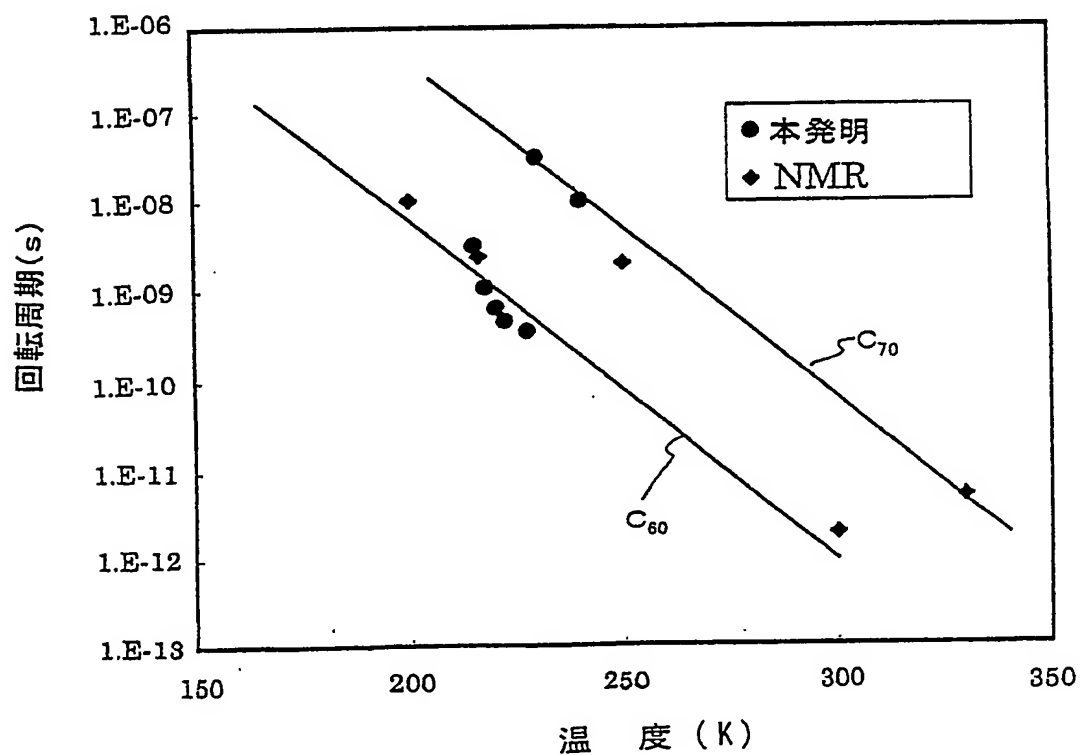


BEST AVAILABLE COPY

第3図



第4図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ G01N22/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ G01N22/00-22/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Son Yu et al., "C ₆₀ Hakumaku no Yuden Kesson Sokutei", Dai 49 Kai Oyo Butsurigaku Kankei Rengo Koenkai Koen Yokoshu, March, 2002, Vol.49, No.2, Page 582	1-2
A	R. Tycko and G. Dabbagh, "Molecular orientational dynamics in solid C ₇₀ : Investigation by one- and two-dimensional magic angle spinning nuclear magnetic resonance", The Journal of Chemical Physics, 15 November, 1993 (15.11.93), Vol.99, No.10, pages 7554 to 7564	1-2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 August, 2003 (01.08.03)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2003 (19.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ G01N 22/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ G01N 22/00-22/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	孫勇 他3名, "C ₆₀ 薄膜の誘電欠損測定", 第49回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 2002年3月, Vol. 49 No. 2, 第582頁	1-2
A	R. Tycko and G. Dabbagh, "Molecular orientational dynamics in solid C ₆₀ : Investigation by one- and two-dimensional magic angle spinning nuclear magnetic resonance", The Journal of Chemical Physics, 15 November 1993, Vol. 99, No. 10, p. 7554-7564	1-2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.08.03

国際調査報告の発送日

19.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平田 佳規



2W

3009

電話番号 03-3581-1101 内線 3290